

S11 1 PN=EP 549494

11/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009514057 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1993-207593/\*199326\*

**Prepn. of threads and fibres based on polyamide-polyimide polymers - by wet- or dry-spinning from soln. in dimethyl-alkylene-urea**

Patent Assignee: RHONE-POULENC FIBRES (RHON ); RHONE POULENC FIBRES (RHON )

Inventor: MARIE-EVE P; RUSSO J; MICHAUD P; PERIER M E; PERIER M; PERRIER M

Number of Countries: 021 Number of Patents: 017

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 549494	A1	19930630	EP 92420475	A	19921221	199326 B
FR 2685354	A1	19930625	FR 9116339	A	19911224	199338
ZA 9209951	A	19930825	ZA 929951	A	19921222	199340
TW 218898	A	19940111	TW 92110176	A	19921218	199410
JP 6200413	A	19940719	JP 92344752	A	19921224	199433
IL 104198	A	19951208	IL 104198	A	19921221	199612
JP 8284017	A	19961029	JP 92344752	A	19921224	199702
			JP 96102845	A	19921224	
CN 1077760	A	19931027	CN 92113840	A	19921224	199707
JP 2607816	B2	19970507	JP 92344752	A	19921224	199723
JP 2726812	B2	19980311	JP 92344752	A	19921224	199815
			JP 96102845	A	19921224	
EP 549494	B1	19980401	EP 92420475	A	19921221	199817
DE 69224974	E	19980507	DE 92624974	A	19921221	199824
			EP 92420475	A	19921221	
ES 2113934	T3	19980516	EP 92420475	A	19921221	199826
US 5756635	A	19980526	US 92991942	A	19921217	199828
			US 94300511	A	19940906	
			US 95427652	A	19950421	
			US 96721197	A	19960927	
KR 198184	B1	19990615	KR 9225530	A	19921224	200059
US 6258916	B1	20010710	US 92991942	A	19921217	200141
			US 94300511	A	19940906	
			US 95427652	A	19950421	
			US 96721197	A	19960927	
			US 987175	A	19980114	
CN 1053235	C	20000607	CN 92113840	A	19921224	200468

Priority Applications (No Type Date): FR 9116339 A 19911224

Cited Patents: EP 360707; EP 360708; FR 1600067; FR 2045566; FR 2079785; FR 2149020

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 549494 A1 F 15 D01F-006/74

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI LU NL SE

FR 2685354 A1 18 D01F-006/74

ZA 9209951 A 35 D01F-000/00

TW 218898 A D06M-013/00

JP 6200413	A	11	D01F-006/74	
IL 104198	A		D01F-006/74	
JP 8284017	A	11	D01F-006/74	Div ex application JP 92344752
CN 1077760	A		D01F-006/74	
JP 2607816	B2	11	D01F-006/74	Previous Publ. patent JP 6200413
JP 2726812	B2	12	D01F-006/74	Div ex application JP 92344752
				Previous Publ. patent JP 8284017
EP 549494	B1 F	16	D01F-006/74	
Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI LU NL SE				
DE 69224974	E		D01F-006/74	Based on patent EP 549494
ES 2113934	T3		D01F-006/74	Based on patent EP 549494
US 5756635	A		C08G-018/08	Cont of application US 92991942
				CIP of application US 94300511
				Cont of application US 95427652
KR 198184	B1		D01F-006/60	
US 6258916	B1		C08G-018/08	Cont of application US 92991942
				CIP of application US 94300511
				CIP of application US 95427652
				CIP of application US 96721197
				CIP of patent US 5756635
CN 1053235	C		D01F-006/70	

Abstract (Basic): EP 549494 A

Prepn. of threads and fibres comprises (a) spinning soln., in a dimethyl alkyleneurea (I), of polyamide-polyimide polymer (II) comprising (A) 0-100% amide-imide chains of formula (I); (B) 0-5% amide chains of formula (II); (C) 0-less than 100% amide chains of formula -NH-Ar1-NH-CO-R-CO- (III); (D) 0-less than 100, partic. 0-80, % imide chains of formula (IV); (in the formula Ar1 = tolylene and/or m-phenylene; Ar2 = trivalent aromatic gp.; Ar3 = tetravalent aromatic gp.; R = divalent aromatic gp.; M = alkali(ne earth) metal where sum of (A)+(B)+(C)+(D) = 100%) in aq. coagulant medium contg. 30-80 wt.% (I) and 20-70 wt.% water; (b) stretching filaments obtd. by at least 2-fold; (c) removing residual (I) from filaments and drying them conventionally; and (d) further stretching filaments at 250 deg. C or higher by at least 2-fold so that total stretching is at least 5-fold.

USE/ADVANTAGE - Alone or with natural or synthetic fibres in, e.g., working and protective clothes, also, when free from (B), in composites, partic. for electronic applications. (II) have excellent thermomechanical properties, with low extension and a textile-like handling, can be formed as very fine threads, do not require for their prepn. expensive 4,4'-di-isocyanatodiphenyl ether, and can be readily dyed by basic dyestuffs.

Dwg. 0/0

Abstract (Equivalent): EP 549494 B

Prepn. of threads and fibres comprises (a) spinning soln., in a dimethyl alkyleneurea (I), of polyamide-polyimide polymer (II) comprising (A) 0-100% amide-imide chains of formula (I); (B) 0-5% amide chains of formula (II); (C) 0-less than 100% amide chains of formula -NH-Ar1-NH-CO-R-CO- (III); (D) 0-less than 100, partic. 0-80, % imide chains of formula (IV); (in the formula Ar1 = tolylene and/or m-phenylene; Ar2 = trivalent aromatic gp.; Ar3 = tetravalent aromatic gp.; R = divalent aromatic gp.; M = alkali(ne earth) metal where sum of (A)+(B)+(C)+(D) = 100%) in aq. coagulant medium contg. 30-80 wt.% (I) and 20-70 wt.% water; (b) stretching filaments obtd. by at least 2-fold; (c) removing residual (I) from filaments and drying them conventionally; and (d) further stretching filaments at 250 deg. C or

higher by at least 2-fold so that total stretching is at least 5-fold.

USE/ADVANTAGE - Alone or with natural or synthetic fibres in, e.g., working and protective clothes, also, when free from (B), in composites, partic. for electronic applications. (II) have excellent thermomechanical properties, with low extension and a textile-like handling, can be formed as very fine threads, do not require for their prepn. expensive 4,4'-di-isocyanatodiphenyl ether, and can be readily dyed by basic dyestuffs.

Dwg.0/0

Derwent Class: A26; A32; E16; F01

International Patent Class (Main): C08G-018/08; D01F-000/00; D01F-006/60; D01F-006/70; D01F-006/74; D06M-013/00

International Patent Class (Additional): D01D-005/06; D01D-005/12;

D01F-006/78; D01F-011/08; D02J-001/22; D06M-013/432



⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt : **92420475.3**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **D01F 6/74**

㉔ Date de dépôt : **21.12.92**

③① Priorité : **24.12.91 FR 9116339**

④③ Date de publication de la demande :  
**30.06.93 Bulletin 93/26**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI LU NL SE**

⑦① Demandeur : **RHONE-POULENC FIBRES**  
**129, rue Servient**  
**F-69003 Lyon (FR)**

⑦② Inventeur : **Michaud, Philippe**  
**100, rue Bugeaud**  
**F-69006 Lyon (FR)**  
Inventeur : **Perier, Marie-Eve**  
**23, rue Hector Berlioz, Le Belvédère**  
**F-69009 Lyon (FR)**  
Inventeur : **Russo, Jean**  
**21, rue de Montrabloud**  
**F-69009 Lyon (FR)**

⑦④ Mandataire : **Esson, Jean-Pierre et al**  
**RHONE-POULENC CHIMIE Direction de la**  
**Propriété Industrielle Centre de Recherches**  
**des Carrières BP 62**  
**F-69192 Saint-Fons Cedex (FR)**

⑤④ **Procédé de filage de solution de polyamides-imides (PAI) à base de toluylène ou de métaphénylène diisocyanates et fibres ainsi obtenues.**

⑤⑦ La présente invention concerne un procédé pour l'obtention de fibres de PAI par filage en solution de PAI et les fibres ainsi obtenues.

Elles sont obtenues par filage à sec ou humide dans la diméthyltalkylène urée, puis élimination du solvant et surétirage à température élevée.

Les fils et fibres obtenus sont issus de PAI à base de toluylène ou métaphénylènediisocyanate, et d'un anhydride acide aromatique et/ou un dianhydride aromatique, et éventuellement d'un ou plusieurs composés diacides.

Ils présentent une excellente tenue thermomécanique et permettent d'accéder à des titres au brin très faibles.

La présente invention concerne un procédé pour l'obtention de fibres thermostables par filage en solution de polyamides-imides et les fibres ainsi obtenues.

Il est connu selon le FR 2 079 785 de fabriquer des fils brillants à base de polyamides-imides contenant au moins 3 % d'enchaînements issus de dicarboxy-3,5 benzène sulfonate de métal alcalin ou alcalino-terreux par filage humide d'une solution de polymère dans la N-méthyl-pyrrolidone, dans un bain aqueux contenant également de la N-méthyl-pyrrolidone puis étirage, lavage, séchage.

Mais de tels fils possèdent outre une coloration jaune importante, une tenue thermomécanique insuffisante pour certaines applications.

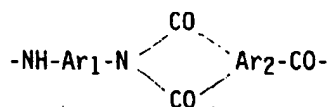
En outre selon ce brevet, il n'est pas possible d'obtenir des fibres de polyamides-imides de bonnes propriétés mécaniques en utilisant comme diisocyanate de départ le toluylène et le métaphénylène diisocyanates.

Pour améliorer les propriétés mécaniques des polyamides-imides il a également été préparé, selon le FR 2 643 084 des fibres à base de polyamides-imides préférentiellement issus de diphenyl éther-4,4' diisocyanate. Mais de telles fibres présentent une faible étirabilité ne permettant pas d'accéder à de faibles titres au brin.

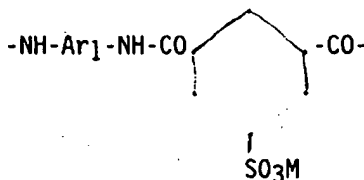
De plus, le diphenyléther-4,4' diisocyanate est un produit difficilement accessible commercialement et coûteux.

La présente invention concerne un procédé pour l'obtention de fils et fibres à base de polyamides-imides par filage d'une solution dans la diméthylalkylène urée d'un polymère comportant :

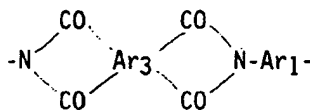
- des enchaînements amides-imides (A) de formule :



- éventuellement des enchaînements amides (B) de formule :



- éventuellement des enchaînements amides (C) de formule :  $\text{-NH-Ar}_1\text{-NH-CO-R-CO-}$
- des enchaînements imides (D) de formule :



dans lesquels :

- \*  $\text{Ar}_1$  représente un radical aromatique divalent tolylène et/ou métaphénylène,
- \*  $\text{Ar}_2$  représente un radical aromatique trivalent,
- \*  $\text{Ar}_3$  représente un radical aromatique tétravalent,
- \* R représente un radical aromatique divalent,
- \* M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux.
- les enchaînements (A) étant présents à raison de 0 à 100 %, de préférence 20 à 100 %,
- les enchaînements (B) étant présents à raison de 0 à 5 %,
- les enchaînements (C) étant présents à raison de 0 à < 100 %, de préférence 0 à 80 %,
- les enchaînements (D) étant présents à raison de 0 à < 100 %, de préférence 0 à 80 %, la somme des enchaînements (A) + (B) + (C) + (D) étant égale à 100 %, dans un milieu coagulant aqueux contenant 30 à 80 % en poids de diméthylalkylène urée (DMAU), de préférence 50 à 65 %,
  - étirage des filaments obtenus à un taux d'au moins 2 X,
  - élimination du solvant résiduel,
  - séchage par tout moyen connu,

- surétirage à un taux de 2 X au moins, de préférence au moins 3 X, à une température d'au moins 250 °C, généralement au moins 300 °C ou même plus, le taux d'étirage total étant d'au moins 5 X, de préférence au moins 6 X.

De préférence le polyamide-imide utilisé possède une viscosité inhérente  $\geq 0,8$  dl/g.

5 La diméthylalkylène urée utilisée est de préférence la diméthyléthylène urée ou la diméthylpropylène urée.

Les fils et fibres selon la présente invention peuvent également être préparés par filage à sec d'une solution de concentration 15 à 35 %, de préférence 20 à 30 % dans la diméthylalkylène urée d'un polyamide-imide contenant les enchaînements d'un copolymère A, B, C et D de formule décrite ci-dessus, avec Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, Ar<sub>3</sub>, R et M ayant la même signification, dans une atmosphère évaporatoire maintenue à température voisine ou supérieure au point d'ébullition du solvant, les filaments à la sortie de l'enceinte évaporatoire étant débarrassés de leur solvant résiduel. Pour cela il peuvent être lavés avec de l'eau, éventuellement bouillante et sous pression, séchés de manière habituelle, de préférence à une température supérieure à 80 °C. Ils peuvent aussi être traités thermiquement à une température  $\geq 160$  °C sous pression réduite, et/ou sous atmosphère inerte ; après être débarrassés de leur solvant résiduel il sont étirés à une température supérieure à 250 °C, de préférence supérieure à 300 °C, de préférence en absence d'oxygène.

Le taux d'étirage total pratiqué est d'au moins 5 X, de préférence au moins 6 X.

De tels polymères peuvent être obtenus par réaction (a), en proportions sensiblement stoechiométriques et en absence de catalyseur, dans un solvant polaire anhydre d'au moins un diisocyanate aromatique choisi parmi les toluylène-2,4 ou toluylène-2,6 diisocyanates, ou le métaphénylène diisocyanate, avec au moins un réactif acide comprenant un anhydride-acide aromatique éventuellement un dianhydride aromatique, éventuellement un dicarboxy-3,5 benzène sulfonate alcalin ou alcalino-terreux, et éventuellement un diacide aromatique dans les conditions opératoires décrites dans la demande de brevet français 1 600 067 déposée le 30 décembre 1968.

Ces polymères peuvent également être obtenus par réaction (b) du ou des diisocyanates indiqués ci-dessus et d'un réactif acide comprenant un dianhydride aromatique, et un diacide aromatique, éventuellement d'un dicarboxy-3,5-benzène sulfonate alcalin ou alcalino terreux, en absence d'anhydride acide aromatique, en proportions stoechiométriques et en absence de catalyseur.

Lorsque l'on utilise la réaction (a) les proportions des différents enchaînements sont les suivantes :

- enchaînements (A) : 20 à 100 %
- 30 - enchaînements (B) : 0 à 5 %
- enchaînements (C) : 0 à 80 %
- enchaînements (D) : 0 à 80 %

Lorsque l'on utilise la réaction (b) les proportions des enchaînements sont les suivantes :

- enchaînements (A) : 0 %
- 35 - enchaînements (B) : 0 à 5 %
- enchaînements (C) : 0 à < 100 %, de préférence 0 à 80 %
- enchaînements (D) : 0 à < 100 %, de préférence 0 à 80 %.

La somme des enchaînements (A) + (B) + (C) + (D) = 100 %.

Les diisocyanates utilisables pour l'obtention des polyamides-imides sont les toluylène-2,4 ou 2,6 diisocyanates, et le métaphénylène diisocyanate ou leurs mélanges. Le toluylène diisocyanate se présente dans le commerce sous la forme d'un mélange de toluylène-2,4 et 2,6 (TDI-2,4 et 2,6). Il est préférable que le mélange soit constitué d'au moins 60 % de TDI-2,4.

Eventuellement, on peut ajouter aux diisocyanates cités ci-dessus, une proportion mineure d'un autre diisocyanate aromatique, aliphatique, ou cycloaliphatique dans le but d'améliorer certaines propriétés des articles conformés; par exemple il peut être intéressant pour améliorer les propriétés mécaniques des fibres obtenues de substituer jusqu'à 30 % de m-PDI par du paraphénylènediisocyanate (p-PDI).

Comme anhydride acide on utilise de préférence l'anhydride trimellique et comme dianhydride aromatique on peut citer les dianhydrides d'acide pyromellique, d'acide diphenyl 3,3',4,4' tétracarboxylique, d'acide naphthalène-2,3,6,7-tétracarboxylique, d'acide diphenyléther-3,3',4,4' tétracarboxylique, d'acide diphenylsulfone-3,3',4,4' tétracarboxylique et de préférence, le dianhydride d'acide diphenyl cétone-3,3',4,4' tétracarboxylique. Plusieurs de ces dianhydrides peuvent être utilisés en mélange ; et parmi les diacides aromatiques les acides téréphtalique et isophtalique sont souvent utilisés, et quoique l'acide téréphtalique soit préféré d'autres diacides peuvent convenir, tels que les acides biphenyl dicarboxyliques ou naphthalène dicarboxyliques. L'anhydride trimellique utilisé doit être pur et en particulier ne pas contenir plus de 5 % en mole d'acide trimellique.

55 Le dicarboxy-3,5 benzène sulfonate de métal alcalin ou alcalino-terreux est de préférence le sulfonate de sodium ou de potassium.

Les différents composés acides ou anhydrides-acides et dianhydride sont présents dans les proportions molaires suivantes :

- anhydride-acide aromatique : de 0 à 100 % par rapport à l'ensemble des réactifs acides, de préférence 20 à 100 %,
- diacide aromatique : de 0 à < 100 %, de préférence de 0 à 80 %,
- dicarboxy-benzène sulfonate en proportion de 0 à 5 %
- dianhydride aromatique : de 0 à < 100 % par rapport à l'ensemble des réactifs acides. Les polymères ainsi obtenus possèdent de préférence une viscosité inhérente d'au moins 0,8 dl/g de préférence au moins 0,9 dl/g pour pouvoir être filés et donner des fils présentant de bonnes propriétés mécaniques.

En dessous de ces valeurs de viscosité, qui correspondent à des masses moléculaires insuffisantes les fils obtenus sont difficilement utilisables.

Les polyamide-imides possèdent également une température de transition vitreuse d'au moins 290 °C, généralement supérieure à 300 °C, ce qui contribue à accéder à des fils de bonne tenue thermomécanique. La viscosité inhérente représente la mesure du temps d'écoulement d'une solution de polymère à 0,5 % (poids/volume) dans la DMEU à 25 % dans un capillaire de 0,8 mm de diamètre.

$$\eta = 4,6 (\log t_1 - \log t_0)$$

$t_0$  (en sec.) étant le temps d'écoulement du solvant pur

$t_1$  (en sec.) étant le temps d'écoulement de la solution.

Parmi les solvants organiques polaires utilisables, on utilise la diméthylalkylène urée, par exemple la diméthyléthylène urée ou la diméthylpropylène urée, et les solutions de polyamides-imides à filer possèdent l'avantage d'être peu colorées. Elles doivent de plus présenter une viscosité permettant leur filage, généralement comprise entre 400 et 1 000, de préférence 500 et 800 poises, mesurées au moyen d'un viscosimètre connu dans le commerce sous la marque EPPRECHT RHEOMAT 15 pour le filage humide, et 1 500 à 3 000 poises pour le filage à sec.

La solution à filer peut posséder une concentration en polymère comprise entre 10 et 35 %, de préférence entre 15 et 25 %. Elle peut contenir divers adjuvants destinés à modifier l'aspect ou les propriétés finales des fils obtenus tels que, colorants, matifiants, stabilisants....

La température de la solution de filage peut varier dans de grandes limites selon la viscosité de la solution à filer. Par exemple une solution présentant une faible viscosité peut facilement être extrudée à température ordinaire, tandis qu'il est préférable d'extruder à chaud par exemple à 120 °C ou même plus, une solution de viscosité élevée pour éviter d'utiliser de trop grandes pressions à la filière.

Dans le cas du filage humide le bain coagulant utilisé dans le procédé selon l'invention est une solution aqueuse contenant de 30 à 80 % en poids de diméthylalkylène urée (DMAU) quoique l'on ait souvent avantage à utiliser un bain contenant plus de 50 % en poids de DMAU pour obtenir des filaments de meilleure étirabilité, donc de meilleures propriétés finales.

La vitesse de passage des filaments dans le bain coagulant peut varier dans de grandes limites, en fonction de sa concentration en solvant et de la distance de parcours des filaments dans ce bain. Cette vitesse de passage des filaments dans le bain coagulant peut être choisie aisément entre 10 et 60 m/mn, par exemple, quoique des vitesses plus élevées puissent être atteintes. On n'a généralement pas avantage à filer à des vitesses inférieures pour des raisons de rentabilité du procédé. Par ailleurs, des vitesses trop élevées de passage des filaments dans le bain coagulant diminuent l'étirabilité des filaments dans l'air. La vitesse de passage des filaments dans le bain coagulant sera donc choisie pour tenir compte à la fois de la rentabilité et des qualités désirées sur le fil terminé.

La température du bain coagulant peut être choisie entre 15 et 40 °C par exemple, elle est généralement comprise entre 20 et 30 °C.

Les filaments ainsi obtenus sont alors étirés, de préférence dans l'air, à un taux d'au moins 2 X ou plus.

Après étirage de préférence dans l'air, généralement réalisé par passage entre deux séries de rouleaux, on élimine le solvant résiduel des filaments par des moyens connus, généralement au moyen d'un lavage à l'eau circulant à contre-courant ou sur des rouleaux laveurs, à température ambiante.

Les fils obtenus par filage à sec sont pré-étirés dans la cellule de filage puis le solvant résiduel est éliminé, soit par traitement thermique à une température supérieure à 100 °C, soit par lavage à l'eau, de préférence à l'eau bouillante sous pression.

Dans les deux procédés de filage, les filaments lavés sont alors séchés par des moyens connus, par exemple dans un sècheur ou sur des rouleaux. La température de ce séchage peut varier dans de grandes limites ainsi que la vitesse qui est d'autant plus grande que la température est plus élevée. On a généralement avantage à effectuer un séchage avec élévation progressive de la température, cette température pouvant atteindre et même dépasser 200 °C par exemple.

Les filaments dont on a éliminé le solvant et l'eau subissent un second étirage pour améliorer leurs qualités mécaniques et pour permettre d'atteindre des titres au brin fins, pouvant être inférieurs à 1 dtex/brin.

Le surétirage peut être effectué par tout moyen connu : four, plaque, rouleaux, à une température d'au

moins 250 °C, de préférence au moins 300 °C pouvant aller jusqu'à 400 °C, de préférence en absence d'oxygène.

Le surétrirage, généralement réalisé à un taux d'au moins 2 X, de préférence au moins 3 X, pouvant atteindre 4 ou 5 X, de sorte que le taux global d'étrirage soit d'au moins 5 X, de préférence au moins 6 X.

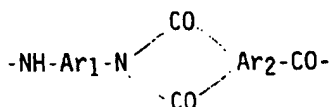
5 Selon la présente invention, les fils de PAI issus de toluylène diisocyanate ou métaphénylène diisocyanate possèdent la caractéristique inattendue de présenter une excellente étirabilité et donc de permettre d'accéder à des titres au brin plus fins que les polyamides-imides issus d'autres diisocyanates tels que le diphenylméthane-4,4' diisocyanate ou le diphenyléther-4,4' diisocyanate décrits précédemment dans les brevets français 2 079 785 et 2 643 084. Ils possèdent également l'avantage d'une moindre coloration et surtout d'une meilleure

10 tenue thermomécanique, comme on le verra plus loin dans la description.

La présente invention concerne également des fils et fibres à base de polyamides-imides constitués de :

- enchaînements amides-imides (A) de formule :

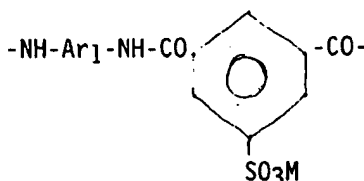
15



20

- éventuellement des enchaînements amides (B) de formule :

25



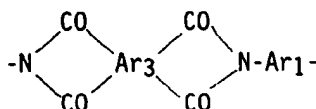
30

- éventuellement des enchaînements amides (C) de formule :

-NH-Ar<sub>1</sub>-NH-CO-R-CO-

- des enchaînements imides (D) de formule :

35



40

dans lesquels :

\* Ar<sub>1</sub> représente un radical aromatique tolylène ou métaphénylène,

\* Ar<sub>2</sub> représente un radical aromatique trivalent,

\* Ar<sub>3</sub> représente un radical aromatique tétravalent

\* R représente un radical aromatique, divalent,

45

\* M un métal alcalin ou alcalino-terreux,

les enchaînements (A) étant présents à raison de 20 à 100 %, de préférence de 50 à 100 %,

les enchaînements (B) étant présents à raison de 0 à 5 %,

les enchaînements (C) étant présents à raison de 0 à < 100 %, de préférence de 0 à 50 %,

les enchaînements (D) étant présents à raison de 0 à < 100 %, de préférence 20 à 100 %,

50

la somme des enchaînements A + B + C + D étant égale à 100 %,

possédant une excellente tenue thermomécanique et une faible coloration.

Les fils et fibres selon l'invention possèdent de préférence une viscosité inhérente  $\geq 0,8$  dl/g, de préférence 0,9 dl/g.

55

La tenue thermomécanique est mise en évidence par la rétention du niveau du module d'élasticité par élévation linéaire de la température avec une progression des températures allant de 50 à 400 °C environ. La rétention du module d'élasticité est  $\geq 40$  % à 310 °C, de préférence  $\geq 50$  %. Les fils issus de PAI à base de toluylène diisocyanate présentent des tenues thermomécaniques particulièrement élevées. Les fils à base de PAI issu de m-PDI présentent, eux, une très faible coloration initiale, permettant leur teinture dans des teintes



très claires, inhabituelles pour ces types de produit.

Ils possèdent, en outre une rétention de la ténacité après exposition de 1 000 heures à 200 °C d'au moins 75 %, de préférence au moins 80 %, et après exposition de 5 000 heures à 200 °C d'au moins 65 %, de préférence au moins 70 %.

5 Les fils selon l'invention présentent également une excellente étirabilité, permettant d'atteindre des titres au brin très faibles, inférieurs à 1 dtex/brin, ce qui est tout à fait inhabituel pour des fils thermostables et leur confère un toucher textile très doux. Ils possèdent également d'excellentes propriétés mécaniques, ténacité à la rupture, module d'élasticité, et un faible allongement. Ainsi ils allient un toucher textile et de bonnes caractéristiques mécaniques et thermomécaniques. Ils peuvent être teints aisément avec des colorants basiques.

10 Ils peuvent être utilisés seuls ou en mélanges avec des fils naturels ou synthétiques dans le but d'améliorer ou modifier certaines propriétés. Ils trouvent leur utilisation dans une large gamme d'applications, en particulier les vêtements de travail et de protection.

Quand les fils sont exempts d'unités (B), ils peuvent également entrer dans la composition de nombreux composites, notamment pour des applications diélectriques.

15 Enfin ils possèdent un avantage économique important car le toluylène diisocyanate et le métaphénylène diisocyanate sont connus pour leur accessibilité et leur prix du marché peu élevés, ce qui représente un avantage industriel important ; ceci est particulièrement significatif par rapport au fils issus de polyamides-imides préparés à partir de diphenyléther-4,4' diisocyanate.

20 Dans les exemples qui suivent les valeurs de  $M_n$  et  $M_w$  sont déterminées par chromatographie d'exclusion sur gel (GPC) dans la NMP à 80°C et 0,1 mole/litre de bromure de lithium, les masses étant exprimées par rapport à un étalonnage polystyrène.

L'indice de polydispersité 1 correspond au rapport  $\frac{M_w}{M_n}$

#### 25 - EXEMPLES 1 A 4 (TDI) :

On prépare une solution à 21 % dans la diméthyléthylène urée d'un copolyamide-imide sulfoné par réaction, en absence de catalyseur, de :

30 - DMEU .....257,1 g .....244 ml  
 - toluylène diisocyanate 87 g ..... 0,5 mole  
 - anhydride trimellique 76,8 g ..... 0,4 mole (80 mol %)  
 35 - acide téréphtalique (AT) 13,28 g ..... 0,08 mole (16 mol %)  
 - dicarboxy-3,5 benzène  
 sulfonate de sodium 5,36 g ..... 0,02 mole ( 4 mol %)  
 - DMEU de dilution 263,7 g ..... 250 ml

40 Masse molaire  $M_n$  : 50 020  
 Polydispersité I : 1,78  
 Viscosité inhérente : 0,97 dl/g

45 On obtient une solution de concentration 21 %, de viscosité 603 poises mesurée sur un viscosimètre EP-PRECHT RHEOMAT 15. Cuve D + E à 25 °C.

La solution maintenue à une température de 70 °C, est extrudée à travers une filière comportant 62 orifices, de diamètre 0,06 mm, dans un bain coagulant DMEU/eau contenant 62 % en poids de DMEU et 38 % en poids d'eau, maintenu à 27 °C, la longueur du trajet des filaments dans ce bain étant d'environ 1 mètre. A la sortie du bain coagulant les filaments sont repris par un premier train de rouleaux et étirés dans l'air entre le premier et le second train de rouleaux à un taux de 2 X. Ils sont ensuite lavés à l'eau à contre-courant dans un bac de lavage, séchés dans un four maintenu à 150 °C environ, puis surétirés dans un four maintenu à une température de 350 °C environ.

55 Plusieurs taux de surétirage ont été réalisés. Les caractéristiques des fils sont réunies dans le tableau I suivant :

TABLEAU I

	EXEMPLE 1	EXEMPLE 2	EXEMPLE 3	EXEMPLE 4
5 - Taux de surétirage	4,5	3,5	4	4,2
- Taux global	9	7	8	8,4
- Titre au brin (dtex)	1,03	1,03	1,21	0,87
10 - Ténacité rupture g/tex	21,6	24,7	18,7	23,3
- Allongement rupture %	16,2	15,7	17,8	17,6

- Tenue thermique :

Rétention de la ténacité après exposition de 1 000 heures à 200 °C : 80 % et après 5 000 heures à 200 °C = 70 %.

Un fil obtenu selon le FR 2 643 084 constitué d'un polyamide-imide issu des mêmes monomères que ci-dessus excepté le toluylène diisocyanate qui a été remplacé par le diphénylméthane-4,4' diisocyanate, possède une rétention de la ténacité après exposition pendant 1 000 heures à 200 °C : 38 %.

Tenue thermomécanique : rétention du module d'élasticité en fonction de la température :

- la fibre conserve 50 % de son module à 310 °C,
- une fibre préparée selon le FR 2 643 084 à base de diphénylméthane-4,4' diisocyanate conserve seulement 22,5 % de son module à 310 °C

- EXEMPLE 5 :

On prépare de la manière indiquée dans l'exemple 1 un polyamide-imide en remplaçant le TDI par le méthaphénylène diisocyanate en proportion molaire identique.

Le PAI obtenu a une masse molaire Mn : 36 560 et un indice de polydispersité : 2,05 et possède une viscosité inhérente de 0,86 dl/g.

La viscosité de la solution mesurée sur un viscosimètre EPPRECHT RHEOMAT est de : 566 poises.

La solution de polyamide-imide ainsi obtenue, de concentration : 21 % est filée et traitée de la manière indiquée dans l'exemple 1, l'étirage-air étant réalisé à un taux de 2,3 X et le surétirage également à un taux de 2,3 X, le taux d'étirage global étant de 5,29 X.

Les fils obtenus présentent les caractéristiques suivantes :

- titre au brin (dtex) : 2,3
- Ténacité rupture : 26 g/tex
- Allongement rupture : 18 %
- Rétention de la ténacité après vieillissement thermique pendant 1 000 heures à 250 °C : 75 %
- Tenue thermomécanique : rétention du module d'élasticité à 310 °C : 40 %.

- EXEMPLES 6 A 8 : KERMEL au TDI avec 40 % d'AT

On prépare une solution à 21 % dans la diméthyléthylène urée d'un copolyamide-imide sulfoné par réaction de :

- DMEU ..... 251, 3 g ..... 238 ml
- toluylène diisocyanate 87 g ..... 0,5 mole
- 5 - anhydride trimellique 53,76 g ..... 0,28 mole (56 mol %)
- acide téréphtalique (AT) 33,20 g ..... 0,20 mole (40 mol %)
- dicarboxy-3,5 benzène sulfonate  
de sodium 5,36 g ..... 0,02 mole ( 4 mol %)
- 10 - DMEU de dilution 257,40 g ..... 244 ml
- Masse molaire  $\bar{M}_n$  : 40 560
- Polydispersité I : 1,98
- 15 Viscosité inhérente : 0,95 dl/g.

On obtient une solution de viscosité 606 poises mesurée sur un viscosimètre EPPRECHT RHEOMAT 15. Cuve D + E à 25 °C.

20 La solution maintenue à une température de 70 °C, est extrudée à travers une filière comportant 62 orifices, de diamètre 0,06 mm, dans un bain coagulant DMEU/eau contenant 62 % en poids de DMEU et 38 % en poids d'eau, maintenu à 27 °C, la longueur du trajet des filaments dans ce bain étant d'environ 1 mètre. A la sortie du bain coagulant les filaments sont repris par un premier train de rouleaux et étirés dans l'air entre le premier et le second trains de rouleaux à un taux de 2 X. Ils sont ensuite lavés à l'eau à contre-courant dans un bac de lavage, séchés dans un four maintenu à 150 °C environ, puis surétirés dans un four maintenu à une

25 température de 350 °C environ.  
Plusieurs taux de surétirage ont été réalisés. Les caractéristiques des fils sont réunies dans le tableau II suivant

TABLEAU II

	EXEMPLE 6	EXEMPLE 7	EXEMPLE 8
30 - Taux de surétirage	4,65	4	3
- Taux global	9,4	8,08	6,06
35 - Titre au brin (dtex)	0,92	0,96	1,47
-Ténacité rupture g/tex	28,2	29,4	23
40 - Allongement rupture %	26,4	26,1	36,8

#### - EXEMPLE 9 :

45 On prépare une solution à 21 % dans la diméthylpropylène urée d'un copolyamide sulfoné par réaction, en absence de catalyseur, de :

- Diméthylpropylène urée (DMPU) 279,8 g (d = 1,064) = 263,0 ml
- Anhydride trimellique 61,44 g (0,32 mole)
- Acide téréphtalique 13,28 g (0,08 mole)
- 50 - Phénylène diisocyanate-1,3 64 g (0,4 mole)
- DMPU de dilution 109,6 g 103 ml

On obtient une solution de concentration 21 % dans la DMPU, de viscosité 810 poises, mesurée de la manière indiquée dans l'exemple 1. Le PAI ainsi obtenu présente une masse molaire  $\bar{M}_n$  = 37 840, une polydispersité de 2,34 et une viscosité inhérente de 0,89 dl/g.

55 La solution ainsi obtenue est filée de la manière indiquée dans l'exemple 1 et les filaments obtenus sont étirés à un taux d'étrirage de 2 X, lavés et séchés, puis surétirés dans un four maintenu à 335 °C à un taux de 3 X.

Les filaments obtenus possèdent les caractéristiques suivantes :

EP 0 549 494 A1

Titre au brin (dtex)	2
Ténacité rupture	30 g/tex
Allongement %	15

Tenue thermomécanique - Rétention du module d'élasticité :  
à 310 °C : conservation de 43 % du module initial.

- EXEMPLES 10 à 12 :

On prépare une solution à 21 % dans la diméthyléthylène urée d'un copolyamide-imide sulfoné par réaction, en absence de catalyseur, de :

- DMEU ..... 257,1 g ..... 244 ml
- toluylène diisocyanate 87 g ..... 0,5 mole
- anhydride trimellique 76,8 g ..... 0,4 mole (80 mol %)
- acide téréphtalique (AT) 13,28 g ..... 0,08 mole (16 mol %)
- dicarboxy-3,5 benzène sulfonate de sodium 5,36 g ..... 0,02 mole ( 4 mol %)
- DMEU de dilution 263,7 g ..... 250 ml

Masse molaire Mn : 60 100

Polydispersité I : 2

Viscosité inhérente : 1 dl/g

On obtient une solution de concentration 21 %, de viscosité 603 poises mesurée sur un viscosimètre EP-PRECHT RHEOMAT 15. Cuve D + E à 25 °C. Dans ces exemples, la DMEU utilisée pour la polycondensation et le filage a été préalablement recyclée après purification, notamment par distillation.

La solution maintenue à une température de 70 °C, est extrudée à travers une filière comportant 62 orifices, de diamètre 0,065 mm, dans un bain coagulant DMEU/eau contenant 62 % en poids de DMEU et 38 % en poids d'eau, maintenu à 28 °C, la longueur du trajet des filaments dans ce bain étant d'environ 1 mètre. A la sortie du bain coagulant les filaments sont repris par un premier train de rouleaux et étirés dans l'air entre le premier et le second train de rouleaux à un taux de 2,5 X. Ils sont ensuite lavés à l'eau à contre-courant dans un bac de lavage, séchés dans un four maintenu à 120 °C environ, puis surétirés dans un four maintenu à une température de 370 °C environ.

Plusieurs taux de surétirage ont été réalisés. Les caractéristiques des fils sont réunies dans le tableau III suivant:

TABLEAU III

	EXEMPLE 10	EXEMPLE 11	EXEMPLE 12
- Taux de surétirage	4	4,5	5
- Taux global	10	11,25	12,5
- Titre au brin (dtex)	1,35	1,36	1,34
-Ténacité rupture g/tex	31,7	33,2	34,8
- Allongement rupture %	25,3	23,6	21,3

Tenue thermomécanique : rétention du module d'élasticité en fonction de la température :

- la fibre conserve 50 % de son module à 310 °C.

5 - **EXEMPLES 13 et 14 :**

On prépare une solution à 21 % dans la diméthyléthylène urée d'un copolyamide-imide par réaction, en absence de catalyseur, de :

- 10 - toluyène diisocyanate 0,5 mole  
 - anhydride trimellique 0,4 mole (80 mol %)  
 - acide téréphthalique (AT) 0,10 mole (20 mol %)  
 - viscosité inhérente 0,97 dl/g

15 La solution maintenue à une température de 70 °C, est extrudée à travers une filière comportant 62 orifices, de diamètre 0,065 mm, dans un bain coagulant DMEU/eau contenant 62 % en poids de DMEU et 38 % en poids d'eau, maintenu à 28 °C, la longueur du trajet des filaments dans ce bain étant d'environ 1 mètre. A la sortie du bain coagulant les filaments sont repris par un premier train de rouleaux et étirés dans l'air entre le premier et le second train de rouleaux à un taux de 2,2 X. Ils sont ensuite lavés à l'eau à contre-courant dans un bac de lavage, séchés dans un four maintenu à 120 °C environ, puis surétirés dans un four maintenu à une température de 350 °C environ.

20 Plusieurs taux de surétirage ont été réalisés. Les caractéristiques des fils sont réunies dans le tableau IV suivant:

**TABLEAU IV**

	EXEMPLE 13	EXEMPLE 14
- taux de surétirage	3	3,5
- taux global	7	7,7
- titre au brin (dtex)	2,07	1,88
- ténacité rupture g/tex	31	32,3
- Allongement rupture %	21,5	19,1

35 Test de vieillissement.

Tenue thermomécanique : rétention du module d'élasticité en fonction de la température

- la fibre conserve 50 % de son module à 310°C

40 - **EXEMPLES 15 à 17**

On prépare une solution à 25 % dans la diméthyléthylène urée d'un copolyamide imide par réaction, en absence de catalyseur, de :

- 45 - diméthyléthylène urée (DMEU) : 269,3 g (d = 1,056) = 255 ml  
 - anhydride benzophénone tétracarboxylique : 80,5 g (0,25 mole) (50mol.%)  
 - acide téréphthalique : 41,5 g (0,25 mole) (50 mol.%)  
 - toluyène diisocyanate : 87 g (0,50 mole)  
 - DMEU de dilution : 185,7 g (176 ml)

50 On obtient une solution de concentration 21 % dans la DMEU, de viscosité 580 poises, mesurée de la manière indiquée dans l'exemple 1. Le PAI ainsi obtenu présente une masse molaire  $M_n = 36250$  et une polydispersité de 2,10.

Viscosité inhérente : 0,85 dl/g.

La solution ainsi obtenue est filée de la manière indiquée dans l'exemple 1 et les filaments obtenus sont étirés à un taux d'étirage de 2,2 X lavés et séchés, puis surétirés dans un four maintenu à 345°C.

55 Plusieurs taux de surétirage ont été réalisés. Les caractéristiques des fils sont réunies dans le tableau V suivant.

TABLEAU V

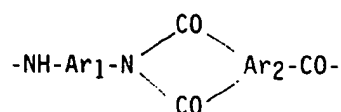
	EXEMPLE 15	EXEMPLE 16	EXEMPLE 17
- Taux de surétirage	2,5	3	3,5
- Taux global	5,5	6,6	7,7
- Titre au brin (dtex)	2	1,7	1,4
- Ténacité rupture g/tex	25,3	28,2	31,3
- Allongement rupture %	25	18	15

## 15 Revendications

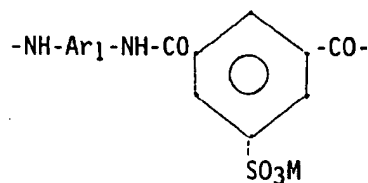
1. - Procédé pour l'obtention de fils et fibres à base de polyamide-imide possédant une tenue thermomécanique améliorée, caractérisé par le fait que :

a) - on file une solution dans la diméthylalkylène urée (DMAU) d'un polymère, comportant :

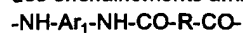
- des enchaînements amides-imides (A) de formule :



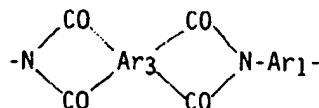
- des enchaînements amides (B) de formule :



- des enchaînements amides (C) de formule :



- des enchaînements imides (D) de formule :



dans lesquels :

- \* Ar<sub>1</sub> représente un radical aromatique divalent tolylène et/ou métaphénylène,
- \* Ar<sub>2</sub> représente un radical aromatique trivalent,
- \* Ar<sub>3</sub> représente un radical aromatique tétravalent,
- \* R représente un radical aromatique divalent,
- \* M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux.

- les enchaînements (A) étant présents à raison de 0 à 100 %,

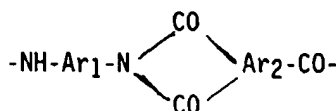
- les enchaînements (B) étant présents à raison de 0 à 5 %,

- les enchaînements (C) étant présents à raison de 0 à < 100 %,

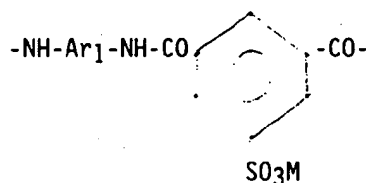
- les enchaînements (D) étant présents à raison de 0 à < 100 %, de préférence 0 à 80 %, la somme des enchaînements (A) + (B) + (C) + (D) étant égale à 100 %, dans un milieu coagulant

aqueux contenant 30 à 80 % en poids de diméthylalkylène urée (DMAU) et de 20 à 70 % en poids d'eau.

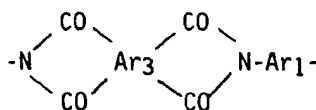
- b) - on étire des filaments obtenus à un taux d'au moins 2 X,  
 c) - on élimine le solvant résiduel des filaments et on les sèche par tout moyen connu.  
 5 d) - on les surétire à une température d'au moins 250 °C, à un taux d'au moins 2 X, de sorte que le taux d'étirage total soit d'au moins 5 X.  
 2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le solvant est éliminé par lavage.  
 3. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le bain coagulant contient 50 à 65 % en poids de solvant.  
 10 4. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le surétirage est effectué à un taux d'au moins 3 X, de sorte que l'étirage total est de 6 X.  
 5. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le surétirage est effectué à une température d'au moins 300 °C, en absence d'oxygène.  
 6. - Procédé pour l'obtention de fils et fibres à base de polyamide-imide possédant une tenue thermomé-  
 15 canique améliorée, caractérisé par le fait que :  
 a) - on file une solution dans la diméthylalkylène urée (DMAU) d'un polymère comportant :  
 - des enchaînements amides-imides (A) de formule :



- 25 - des enchaînements amides (B) de formule :



- 35 - des enchaînements amides (C) de formule :  
 NH-Ar<sub>1</sub>-NH-CO-R-CO-  
 - des enchaînements imides (D) de formule :



45

dans lesquels :

- \* Ar<sub>1</sub> représente un radical aromatique divalent tolylène ou métaphénylène,
- \* Ar<sub>2</sub> représente un radical aromatique trivalent,
- \* Ar<sub>3</sub> représente un radical aromatique tétravalent,
- \* R représente un radical aromatique, divalent,
- \* M un métal alcalin ou alcalino-terreux,

les enchaînements (A) étant présents à raison de 20 à 100 %,  
 les enchaînements (B) étant présents à raison de 0 à 5 %,  
 les enchaînements (C) étant présents à raison de 0 à < 100 %,
 55 les enchaînements (D) étant présents à raison de 0 à < 100 %, de préférence 0 à 80 %,
 la somme des enchaînements (A) + (B) + (C) + (D) étant égale à 100 %, dans une atmosphère évaporatoire maintenue à une température voisine ou supérieure au point d'ébullition du solvant, le solvant résiduel étant éliminé des filaments, ceux-ci étant ensuite étirés à une température supérieure à 250 °C, de sorte que le taux

total d'étirage soit d'au moins 5 X.

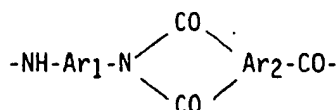
7. - Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'on élimine le solvant résiduel des filaments par traitement thermique à température  $\geq 160$  °C.

8. - Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'on élimine le solvant résiduel des filaments par lavage avec de l'eau bouillante sous pression et séchage de manière habituelle.

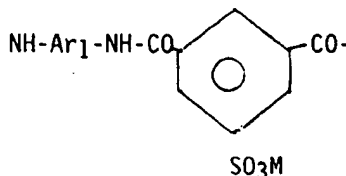
9. - Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'étirage est effectué à une température d'au moins 300 °C.

10. - Procédé selon les revendications 1 et 6 caractérisé par le fait que la viscosité inhérente du polyamide-imide est  $\geq 0,8$  dl/g, de préférence  $\geq 0,9$  dl/g

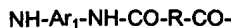
11. - Fils et fibres thermostables à base de polyamides-imides, caractérisé par le fait qu'ils présentent :  
- des enchaînements amides-imides (A) de formule :



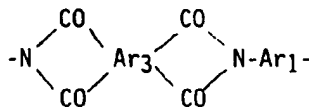
- des enchaînements amides (B) de formule :



- des enchaînements amides (C) de formule :



- des enchaînements imides (D) de formule :



dans lesquels:

- \* Ar<sub>1</sub> représente un radical aromatique divalent tolylène ou métaphénylène,
- \* Ar<sub>2</sub> représente un radical aromatique trivalent,
- \* Ar<sub>3</sub> représente un radical aromatique tétravalent,
- \* R représente un radical aromatique, divalent,
- \* M un métal alcalin ou alcalino-terreux,

les enchaînements (A) étant présents à raison de 20 à 100 %,

les enchaînements (B) étant présents à raison de 0 à 5 %,

les enchaînements (C) étant présents à raison de 0 à < 100 %,

les enchaînements (D) étant présents à raison de 0 à < 100 %,

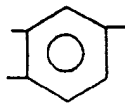
la somme des enchaînements (A) + (B) + (C) + (D) étant égale à 100 %, et qu'ils possèdent une rétention du module d'élasticité à 310 °C, d'au moins 40 %.

12. - Fils et fibres selon la revendication 11, caractérisé par le fait que le polyamide-imide possède une viscosité inhérente  $\geq 0,8$  dl/g de préférence  $\geq 0,9$  dl/g.

13. - Fils et fibres selon la revendication 11, caractérisés par le fait que les enchaînements (A) sont présents à raison de 50 à 100 %, les enchaînements (B) à raison de 0 à 3 %, les enchaînements (C) à raison de 0 à 50 %, les enchaînements (D) à raison de 0 à 80 %.

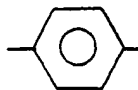
14. - Fils et fibres selon la revendication 11, caractérisés par le fait que Ar<sub>2</sub> est un radical de formule





5

15. - Fils et fibres selon la revendication 11, caractérisés par le fait que R est un radical de formule



10

16. - Fils et fibres selon la revendication 11, caractérisés par le fait que M est un métal alcalin.

15

17. - Fils et fibres selon la revendication 11, caractérisés par le fait que la rétention du module d'élasticité est d'au moins 50 %.

18. - Fils et fibres selon la revendication 11, caractérisés par le fait qu'ils ont un titre au brin  $\leq 1$  dtex.

19. - Articles thermostables comportant des fils et fibres selon la revendication 11.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 42 0475

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	EP-A-0 360 707 (RHONE-POULENC FIBRES)	1,6,11,13-16,18,19	D01F6/74
Y	* page 3, ligne 4 - ligne 8; revendications; exemple 11 * * page 3, ligne 51 - ligne 52 *	2-5,7-9	
Y	EP-A-0 360 708 (RHONE-POULENC FIBRES) * page 4, ligne 51 - page 5, ligne 15; revendications *	2-5,8,9	
D	& FR-A-2 643 089		
Y	FR-A-2 045 566 (SOCIETE RHODIACETA) * le document en entier *	7	
A	FR-A-2 149 020 (SOCIETE RHODIACETA)		
D,A	FR-A-2 079 785 (SOCIETE RHODIACETA)		
D,A	FR-A-1 600 067 (SOCIETE RHODIACETA)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			D01F C08G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 02 AVRIL 1993	Examinateur TARRIDA TORRELL J.B.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (01.92) (P0402)